

A. APPLICANT(S)

Style

1) Name [FERRANIA S.p.A.] [SP]
Residence [viale della Libertà, 57 - FERRANIA (Savona)] Fiscal Code [01234200093]
2) Name []
Residence [] Fiscal Code []

B. APPLICANT's REPRESENTATIVE BEFORE C.P.O.

Surname Name [Dr. Roberto Allaix] Fiscal Code []
Office Name [c/o FERRANIA S.p.A. - Intellectual Property Department]
Address [viale della Libertà] no. [57] city [CAIRO M.TTE/FERRANIA] p.c. [17014] prov [SV]

C. DOMICILE OF CHOICE

[see above]

Address [] no. [] city [] p.c. [] prov []

D. TITLE

proposed class (sect./cl./sub-cl.) [G03C] group/subgroup []

[Silver bromiodide core-shell grain emulsion]

ANTICIPATED PUBLIC AVAILABILITY: YES [] NO [X] PETITION DATE []/[]/[] NO: []

E. DESIGNATED INVENTORS

1) [PIROTTO Davide] 3) [STEFANINI Dario]
2) [SCIOSCIA Massimiliano] 4) [TAVELLA Luisa]

F. PRIORITY

	Country or organization	Priority Type	Appln. Number	Filing Date	Encl. Y/R	RESERVE RESOLUTION Date	Petition no.
1.	[]	[]	[]	[]/[]/[]	[]	[]/[]/[]	[]
2.	[]	[]	[]	[]/[]/[]	[]	[]/[]/[]	[]

G. MICRO-ORGANISM CULTURE COLLECTING CENTER, name []

H. SPECIFIC NOTES

ENCLOSED DOCUMENTATION

RESERVE RESOLUTION

Ex.	Date	Petition no.
Doc. 1[2] [PROV][X] pg. no.[32] abstract with main drawing, description and claims (comp. 1 ex.)	[]/[]/[]	[]
Doc. 2[] [PROV] [] tables no.[] drawing (required if cited in disclosure: compulsory 1 ex.)	[]/[]/[]	[]
Doc. 3[0] [RES] [] power of attorney, power or reference to general power	[]/[]/[]	[]
Doc. 4[1] [RES] [] inventor designation	[]/[]/[]	[]
Doc. 5[0] [RES] [] priority document with Italian translation	[]/[]/[]	[]
Doc. 6[0] [RES] [] authorization or assignment	[]/[]/[]	[]
Doc. 7[0] [RES] [] applicant's complete name	[]/[]/[]	[]

8. Receipt of payment of Euro [two hundred ninety one/eighty for three years] mandatory

FILLED UP ON 26 / 07 / 2002 APPLICANT's SIGNATURE [Signed by Dr. Roberto Allaix]

CON'T YES/NO [NO] [] Ferrania S.p.A.

PRESENT DEED TRUE COPY REQUEST YES/NO [YES]

PROVINCIAL OFFICE OF IND., COMM., HAND. OF [SAVONA] Code [09]

FILING RECEIPT APPLICATION S.N. [SV2002A000034] Reg. A

The year [two thousand two], the [twenty ninth] day, of the month of [July]

the above mentioned Applicant/s has/have submitted to me the present application consisting of [00] additional sheets for the grant of the above mentioned patent.

NOTES OF OFFICER [NONE]

Signed by the Filing Person

Stamp of the Office

Signed by the Officer

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE WITH MAIN DRAWING

APPLICATION S.N. [SV2002A000034] REG. A

PATENT []

FILING DATE [29]/[07]/[2002]

GRANTING DATE []/[]/[]

A. APPLICANT(S)

Name [FERRANIA S.p.A.]

Residence [viale della Libertà, 57 - I-17014 CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona)]

D. TITLE

[Silver bromiodide core-shell grain emulsion]

[]

[]

[]

proposed class (sect./cl./sub-cl.) [G03C] group/subgroup []

L. ABSTRACT

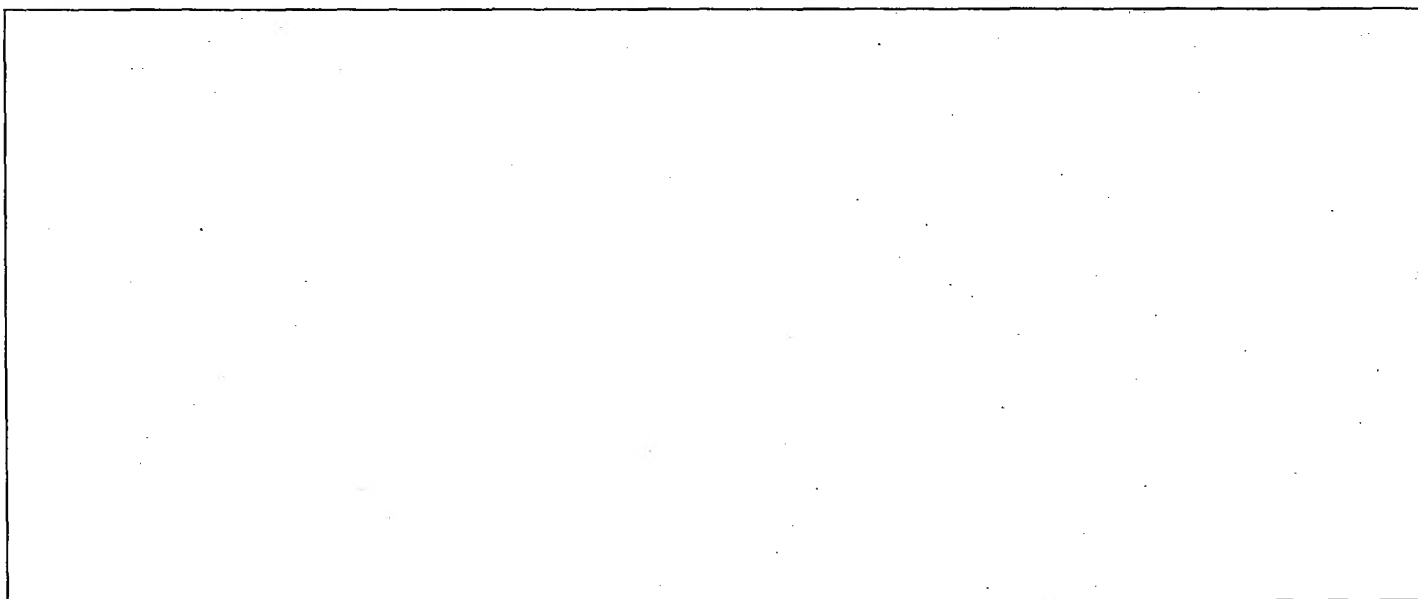
SV2002A000034

The present invention relates to a light-sensitive emulsion, and a light-sensitive photographic material containing the same, comprising silver bromiodide grains of a core shell structure comprising: a) an inner core consisting essentially of silver bromide or silver bromiodide and having a silver iodide content within the range of 0 to 10 mol %, and b) a plurality of shells consisting essentially of silver bromide or silver bromiodide, wherein said silver bromiodide grains exhibit an average grain size lower than 0.60 micrometer, an average grain thickness lower than 0.15 micrometer, and an average aspect ratio lower than 5:1.

29 JULY 2002

GENERAL SECRETARY
STAMP AND SIGNATURE

M. DRAWING





Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. SV2002 A 000034



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

24 GIU. 2003

Roma, Il

Per IL DIRIGENTE
ING. S. FINUOLA
[Signature]

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO **MODULO A**
UFFICIO ITALIANO BREVETI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione FERRANIA S.p.A.
 Residenza CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona) codice 01234200093
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Roberto Allaix cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza c/o Ferrania S.p.A. - Intellectual Property Department
 viale della Libertà n. 57 città CAIRO M.TTE/FERRANIA cap 17014 (prov) SV

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario v. sopra

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO classe proposta (sez/cl/scl) G03C gruppo/sottogruppo □ /
EMULSIONE DI GRANULI STRATIFICATI (CORE-SHELL) DI ARGENTO BROMIODURO

ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA DATA □ / □ / □ N. PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome
 1) PIROTTO Davide 3) STEFANINI Dario
 2) SCIOSCIA Massimiliano 4) TAVELLA Luisa

F. PRIORITA' Nazione o Tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato
 organizzazione S/R

1) _____ ☐ ☐ /
 2) _____ ☐ ☐ /

SCIoglimento RISERVE
 Data N° Protocollo
 _____ / _____ / _____
 _____ / _____ / _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc.	N. es.	PROV	X	n. pag	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 1)	2	PROV	X	32	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2)		PROV		n. tav	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	0	RIS			lettera di incarico, procura o riferimento a procura generale
Doc. 4)	1	RIS			designazione inventore
Doc. 5)	0	RIS			documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	0	RIS			autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	0				nominativo completo del richiedente



SCIoglimento RISERVE
 Data N° protocollo
 _____ / _____ / _____
 _____ / _____ / _____
 Confronta singole priorità
 _____ / _____ / _____

8) attestati di versamento, totale euro DUECENTONOVANTUNO/OTTANTA PER 3 ANNI obbligatorio

COMPILATO IL 26 / 07 / 2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) _____

CONTINUA (SI/NO) _____

Ferrania S.p.A.

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO) _____

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO AGRICOLTURA DI SAVONA codice 09

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA SV2002A000034 Reg. A

L'anno DUEMILADUE, il giorno VENTINOVE del mese di LUGLIO

Il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraripartato.

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE NESSUNA

IL DEPOSITANTE _____



L'UFFICIALE ROGANTE _____

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA SV2002A000034

REG.A

DATA DI DEPOSITO 29/07/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione FERRANIA S.p.A.

Residenza viale della Libertà, 57 - I-17014 CAIRO MONTENOTTE/FERRANIA (Savona)

D. TITOLO

EMULSIONE DI GRANULI STRATIFICATI (CORE-SHELL) DI ARGENTO BROMIODURO

Classe proposta (sez./cl./scl/) GO3C

(gruppo/sootogruppo)

SV 2002 A 0 0 0 0 3 4

L. RIASSUNTO

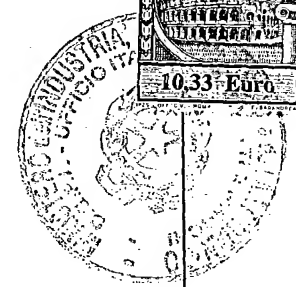
La presente invenzione si riferisce ad una emulsione fotosensibile, ed a un materiale fotografico fotosensibile che la contiene, comprendente granuli all'argento bromioduro di struttura stratificata "core-shell" comprendente: a) un nucleo interno che consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro e che ha un contenuto di argento ioduro entro l'intervallo da 0 a 10% molare, e b) una pluralità di coperture che consistono essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro, in cui detti granuli di argento bromioduro esibiscono una dimensione media del granulo inferiore a 0,60 micrometri, uno spessore medio dei granuli inferiore ai 0,15 micrometri, e un rapporto di aspetto medio inferiore a 5:1.

29 LUG. 2002



IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

M. DISEGNO



DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome Ferrania S.p.A.

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce ad emulsioni di granuli stratificati (core-shell) di argento bromioduro. Più in particolare, l'invenzione si riferisce ad una emulsione all'argento bromioduro avente granuli comprendenti diverse fasi a diverso contenuto di ioduro, la quale emulsione mostra migliori proprietà sensitometriche e nitidezza.

STATO DELLA TECNICA

In anni recenti, si sono avute richieste più stringenti per emulsioni agli alogenuri di argento per usi fotografici. Ciò ha aumentato la domanda per caratteristiche fotografiche di alto livello, come, per esempio, alta sensibilità, eccellente grana, basso velo, ampio intervallo di latitudine di esposizione e così via.

Le suddette richieste sono state soddisfatte da emulsioni a granuli di argento bromioduro ben note nell'arte aventi granuli con una specifica struttura stratificata ("core-shell", in cui un nucleo interno è ricoperto da una o più coperture con differente composizione in alogenuri di argento) ed un elevato contenuto di ioduro nella parte interna di essi. Nello stato della tecnica è ampiamente noto che l'assorbimento di luce aumenta nello stesso ordine passando da argento cloruro, argento bromuro e argento ioduro, mentre l'attività di sviluppo decresce corrispondentemente nello stesso ordine.

Usando le suddette emulsioni stratificate all'argento bromioduro è stato ottenuto un buon compromesso tra sensibilità alla luce e attività di sviluppo.

Handwritten signature

29 LUG. 2002



SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Handwritten signature

Esempi di emulsioni stratificate all'argento bromioduro sono descritti in molti riferimenti brevettuali e di letteratura scientifica. Per esempio, US 4.668.614 e US 4.728.602 descrivono una emulsione stratificata monodispersa all'argento bromioduro avente un nucleo comprendente un contenuto di argento ioduro compreso tra il 10 ed il 45% molare ed una parte di copertura comprendente un contenuto di argento ioduro inferiore al 5% molare, con un contenuto di argento ioduro medio superiore al 7% molare. Due picchi vennero evidenziati esaminando questa emulsione per diffrattometria a raggi X, il primo corrispondente al nucleo centrale ad alto ioduro, il secondo corrispondente alla parte di copertura a basso ioduro. Seguendo l'invenzione come rivendicata, il rapporto tra l'intensità di diffrazione dei due picchi è preferibilmente nell'intervallo tra 1/10 e 3/1, più preferibilmente da 1/3 a 3/1.

Analogamente, la domanda di brevetto EP 299.719 descrive una emulsione agli alogenuri di argento stratificata con un nucleo comprendente non meno del 10% molare di argento ioduro, almeno una copertura di argento bromuro o argento bromioduro, la più esterna delle quali avente un contenuto di argento ioduro non superiore al 5% molare, ed un contenuto medio di argento ioduro non inferiore a 10% molare.

EP 309.119 descrive una emulsione agli alogenuri di argento stratificata con almeno tre fasi di argento bromuro o argento bromioduro di differente composizione. Secondo un aspetto preferito, la fase più interna ha un contenuto di argento ioduro di almeno il 10% molare, la fase più esterna ha un contenuto di argento ioduro non superiore al 6% molare, e la fase

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034



IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Esano

intermedia ha un contenuto di argento ioduro tale per cui la differenza con la fase più esterna o la fase più interna è di almeno il 3% molare.

EP 202.784 descrive una emulsione agli alogenuri di argento stratificata con un nucleo che consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro e una pluralità di coperture. La copertura più esterna ha un contenuto di argento ioduro compreso tra 0 e 10% molare, la copertura più interna ha un contenuto di argento ioduro superiore di almeno il 6% molare rispetto a quello della copertura più esterna, e la copertura intermedia ha un contenuto di argento ioduro che è inferiore di almeno il 3% molare rispetto a quello della copertura più interna e superiore di almeno il 3% molare rispetto a quello della copertura più esterna.

US 4.477.564 descrive una emulsione all'argento bromioduro multifase con un contenuto di argento ioduro medio superiore al 12%.

US 4.614.711 descrive granuli di argento bromioduro con una struttura stratificata "core-shell" con un nucleo di argento bromuro o bromioduro e un primo strato composto di argento bromioduro esterno a detto nucleo e contenente più ioduro del nucleo in ragione del 10% molare o più.

US 5.780.216 descrive un materiale fotografico negativo colore agli alogenuri di argento con una emulsione stratificata "core-shell" con una pluralità di strati comprendente un nucleo interno che consiste essenzialmente di argento bromuro o bromioduro e una pluralità di coperture di argento bromuro o bromioduro comprendente una copertura ad alto ioduro interposta tra due coperture che consistono essenzialmente di argento bromuro.

Handwritten signature

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



US 6.258.522 descrive una emulsione comprendente granuli di argento bromioduro a struttura stratificata "core-shell" comprendente: a) un nucleo interno che consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro con un contenuto di argento ioduro nell'intervallo compreso tra 0 e 10% molare, e b) una pluralità di coperture che consistono essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro, in cui una fase di puro argento ioduro rappresentante dallo 0,1 al 5% molare del contenuto totale di alogenuri d'argento del granulo è interposta tra due coperture adiacenti, ed in cui almeno una di dette coperture adiacenti ha un contenuto di argento ioduro superiore al 5% molare.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 0 0 0 0 3 4

I materiali fotografici a colori agli alogenuri di argento fotosensibili contengono generalmente una pluralità di strati uniformi di emulsioni agli alogenuri di argento fotosensibili che hanno differente sensibilità di colore con spessori a secco di alcuni micrometri stesi su un supporto di triacetato di cellulosa o di polietilene tereftalato. In tali emulsioni agli alogenuri di argento fotosensibili, esistono tantissimi granuli di alogenuri di argento, che hanno dimensioni corrispondenti approssimativamente alle lunghezze d'onda delle radiazioni visibili e diversi abiti cristallini, dispersi all'interno di un colloide idrofilo quale gelatina che ha un indice di rifrazione più piccolo di quello dell'alogenuro di argento. Quando raggi di luce visibile cadono in senso verticale sulla superficie di tale strato agli alogenuri d'argento fotosensibili, è noto che tali raggi sono diffusi in varie direzioni dai granuli agli alogenuri di argento all'interno dello strato. Questo fenomeno si ritiene sia causato dalle suddette dimensioni dei granuli paragonabili alle lunghezze d'onda dei raggi visibili e dalla differenza nell'indice di rifrazione fra i granuli ed il legante. Il



IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



grado di diffusione può variare a seconda del numero di grani per volume unitario, delle dimensioni dei granuli, della distribuzione delle dimensioni dei granuli e della differenza nell'indice di rifrazione fra i granuli agli alogenuri di argento ed il legante. Quindi, i raggi di luce visibile che entrano nello strato di emulsione agli alogenuri di argento fotosensibili, quand'anche entrassero verticalmente nell'emulsione agli alogenuri di argento, sono soggetti alla diffusione all'interno dello strato di emulsione agli alogenuri di argento fotosensibili. Tale diffusione provoca la cosiddetta sfocatura nell'immagine risultante e riduce conseguentemente la sua nitidezza.

Svariati metodi sono stati proposti per ridurre il peggioramento della nitidezza dell'immagine a causa della diffusione della luce sopra descritta.

Un metodo di migliorare la nitidezza, descritto in US 4.312.941 e in US 4.391.884, coinvolge l'incorporazione di un colorante filtro in uno strato della pellicola fra la fonte di esposizione alla luce e lo strato che comprende l'emulsione di granuli convenzionali agli alogenuri di argento fotosensibili. Il colorante filtro è reso non diffusibile per mezzo di un gruppo antidiffondente o per mezzo di un materiale mordenzante incorporato ad una specifica posizione nella struttura della pellicola. L'uso di questa disposizione spaziale del colorante assorbente e della emulsione riduce gli effetti di aloni superficiali.

US 4.439.520 descrive una emulsione di granuli tabulari ad alto rapporto d'aspetto agli alogenuri di argento fotosensibili composta di un mezzo disperdente e granuli agli alogenuri di argento, in cui almeno il 50% dell'area proiettiva totale dei granuli agli alogenuri di argento è fornita da granuli tabulari agli alogenuri di argento sensibilizzati chimicamente e

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



La presente invenzione si riferisce ad una emulsione fotosensibile comprendente granuli all'argento bromioduro di struttura stratificata "core-shell" comprendente: a) un nucleo interno che consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro e che ha un contenuto di argento ioduro entro l'intervallo da 0 a 10% molare, e b) una pluralità di coperture che consistono essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro, in cui detti granuli di argento bromioduro esibiscono una dimensione media del granulo inferiore a 0,60 micrometri, uno spessore medio dei granuli inferiore ai 0,15 micrometri, e un rapporto di aspetto medio inferiore a 5:1.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

L'emulsione fotosensibile della presente invenzione comprende granuli all'argento bromioduro con un nucleo interno e una pluralità di coperture. Il nucleo interno consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro. Le pluralità di coperture consistono essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro con differenti composizioni.

Il contenuto di argento ioduro del nucleo centrale nell'intervallo da 0 a 20% molare relativamente al contenuto totale di alogenuri d'argento nel nucleo interno, preferibilmente da 0 a 10% molare, e più preferibilmente da 0 a 5% molare.

Il contenuto di argento ioduro di ciascuna copertura è nell'intervallo da 0 a 40% molare, preferibilmente da 0 a 20% molare relativamente al contenuto totale di alogenuri di argento della copertura. La pluralità di coperture comprende almeno due coperture con composizione differente di alogenuri d'argento.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



La struttura stratificata "core-shell" minima dei granuli agli alogenuri di argento consiste in un nucleo interno e due coperture che avvolgono il nucleo interno. Il numero di coperture che avvolgono il nucleo interno varia da due a quattro. Pertanto, la struttura stratificata "core-shell" dei granuli agli alogenuri di argento consiste in un nucleo interno, una copertura più interna adiacente al nucleo interno, una copertura più esterna, e, facoltativamente, una o più coperture intermedie interposte tra la copertura più interna e la copertura più esterna. Preferibilmente, la copertura più interna adiacente al nucleo interno ha una composizione di argento bromioduro, con un contenuto di argento ioduro di 2-20% molare, più preferibilmente di 3-10% molare, relativamente al contenuto di alogenuri d'argento totale della copertura, e la copertura più esterna ha una composizione di argento bromuro. Le coperture intermedie possono avere una composizione di argento bromuro o di argento bromioduro, con un contenuto di argento ioduro variabile da 0 a 40% molare, preferibilmente da 0 a 20% molare, relativamente al contenuto di alogenuri d'argento totale della copertura.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

Il contenuto d'argento del nucleo e della pluralità di coperture relativamente al contenuto di argento totale del granulo può avere valori differenti a seconda del numero di coperture che compongono la pluralità di coperture. Preferibilmente, il contenuto d'argento del nucleo interno rappresenta dal 10 al 50% molare, più preferibilmente dal 10 al 30% molare, relativamente al contenuto totale di argento del granulo. Preferibilmente, il contenuto d'argento della pluralità di coperture rappresenta dal 50 al 90% molare, più preferibilmente dal 70 al 90% molare, relativamente al contenuto totale di argento del granulo. Ciascuna copertura può avere un contenuto di

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Cambino



argento variabile da 5 a 40% molare, preferibilmente da 10 a 25% molare, relativamente al contenuto totale di argento del granulo.

Il contenuto di ioduro medio dei granuli agli alogenuri di argento varia da 1 a 15% molare, preferibilmente da 2 a 10% molare, e più preferibilmente da 3 a 6% molare relativamente al contenuto totale di alogenuri del granulo.

Pertanto, l'emulsione stratificata "core-shell" può essere rappresentata dai seguenti esempi, ma non limitatamente ad essi.

Nucleo : AgBr
Copertura : AgBr _{85%} I _{15%}
Copertura : AgBr

Nucleo : AgBr
Copertura : AgBr _{95%} I _{4%}
Copertura : AgBr _{85%} I _{15%}

Nucleo : AgBr
Copertura : AgBr _{95%} I _{5%}
Copertura : AgBr _{85%} I _{15%}
Copertura : AgBr _{95%} I _{5%}
Copertura : AgBr

Nucleo : AgBr
Copertura : AgBr _{95%} I _{5%}
Copertura : AgBr _{80%} I _{20%}
Copertura : AgBr

Nucleo : AgBr
Copertura : AgBr _{95%} I _{5%}
Copertura : AgBr
Copertura : AgBr _{85%} I _{10%}

Nucleo : AgBr
Copertura : AgBr _{95%} I _{5%}
Copertura : AgBr
Copertura : AgBr _{85%} I _{15%}
Copertura : AgBr



29 LUG. 2002

SV 2002 A 00003

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Una fase di puro argento ioduro può essere interposta tra due coperture adiacenti, come descritto in US 6.258.522. La fase di puro argento ioduro ha un contenuto di argento variabile da 0,1 a 5% molare, preferibilmente da 1 a 3% molare, relativamente al contenuto totale di argento del granulo. In tal caso, almeno una delle due coperture adiacenti la suddetta



fase di puro argento ioduro (cioè, le due coperture in contatto con la fase di puro argento ioduro) dovrebbe preferibilmente avere un contenuto di argento ioduro superiore a 5% molare, preferibilmente superiore a 10% molare, relativamente al contenuto totale di argento della copertura.

Il termine "che consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro" impiegato finora nel descrivere l'emulsione stratificata "core-shell" significa che la quantità di alogenuri diversi da ioduro e bromuro in tale emulsione stratificata "core-shell" è inferiore al 3% molare.

L'emulsione fotosensibile è preferibilmente monodispersa, ed il coefficiente di variazione (CDV) della distribuzione è preferibilmente inferiore a 0,30, più preferibilmente inferiore a 0,20, e più preferibilmente inferiore a 0,15. Il termine "CDV" è un valore che rappresenta la deviazione standard del diametro dei granuli diviso per il diametro medio dei granuli. Il diametro dei granuli è il diametro di un cerchio avente un'area uguale all'area proiettiva del granulo ed è anche indicato come "diametro circolare equivalente" o "DCE".

I granuli di argento bromioduro tabulari contenuti nell'emulsione della presente invenzione hanno un rapporto medio diametro spessore (rapporto d'aspetto) inferiore a 5:1, preferibilmente inferiore a 4:1, un diametro medio inferiore a 0,60 micrometri, preferibilmente inferiore a 0,50 micrometri, e più preferibilmente inferiore a 0,40 micrometri, e uno spessore medio inferiore a 0,15 micrometri, preferibilmente inferiore a 0,13 micrometri, e più preferibilmente inferiore a 0,11 micrometri.

Le suddette caratteristiche dei granuli tabulari possono essere facilmente accertate per mezzo di procedure ampiamente note al tecnico del ramo. Il termine "diametro" è definito come il diametro di un cerchio avente

Handwritten signature

29 LUG. 2002

SV 2002 A 0 0 0 0 3 4



IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Handwritten signature

l'area uguale alla area proiettiva del granulo. Il termine "spessore" significa la distanza tra i due piani principali sostanzialmente paralleli che costituiscono i granuli tabulari. Dalla misura di diametro e spessore di ciascun granulo può essere calcolato il rapporto di aspetto di ciascun granulo. Il rapporto di aspetto medio può essere calcolato facendo la media di tutti i rapporti di aspetto di tutti i granuli tabulari. In questo modo, il rapporto d'aspetto medio è la media dei rapporti d'aspetto di ogni singolo granulo tabulare. In pratica, è più semplice ottenere un diametro medio e uno spessore medio e calcolare il rapporto d'aspetto medio come il rapporto di queste due medie. Qualunque sia il metodo, i rapporti d'aspetto medi ottenuti non variano di molto.

Emulsioni agli alogenuri d'argento fotosensibili possono essere formate precipitando granuli di alogenuri d'argento in un mezzo disperdente acquoso comprendente un legante, usando preferibilmente gelatina come legante.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

I granuli agli alogenuri d'argento possono essere precipitati per mezzo di diverse tecniche convenzionali. Le emulsioni agli alogenuri di argento possono essere preparate usando un metodo a singolo getto, un metodo a doppio getto, o una combinazione di questi metodi, o possono essere maturate usando, per esempio, un metodo ammoniacale, un metodo a neutralizzazione, un metodo acido, o può essere eseguita una precipitazione a velocità di flusso costante o accelerata, precipitazione interrotta, precipitazione con ultrafiltrazione, ecc. Diversi riferimenti possono essere trovati in Trivelli e Smith, The Photographic Journal, Vol. LXXIX, May 1939, pp. 330-338, T.H. James, The Theory of The Photographic Process, 4th Edition, Chapter 3, US 2.222.264, 3.650.757, 3.917.485, 3.790.387,

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



3.716.276, 3.979.213, Research Disclosure, Dic. 1989, Paragrafo 308119 "Photographic Silver Halide Emulsions, Preparations, Addenda, Processing and Systems", e Research Disclosure, Sett. 1976, Paragrafo 14987.

Una tecnica comune è il processo chiamato comunemente come processo di precipitazione a doppio getto per cui una soluzione in acqua di un sale di argento e una soluzione in acqua di un sale di alogenuro sono aggiunte contemporaneamente in un recipiente di reazione contenente il mezzo disperdente.

Nel metodo a doppio getto la forma e la dimensione dei granuli agli alogenuri di argento possono essere controllate dal tipo e dalla concentrazione del solvente presente nella soluzione di gelatina e dalla velocità di aggiunta. I processi di precipitazione a doppio getto sono descritti, ad esempio, in GB 1.027.146, GB 1.302.405, US 3.801.326, US 4.046.376, US 3.790.386, US 3.897.935, US 4.147.551, e US 4.171.224.

29 LUG. 2002



SV 2002 A000034

La precipitazione dei granuli agli alogenuri di argento normalmente avviene in due fasi distinte. Nella prima fase, nucleazione, avviene la formazione di granuli fini agli alogenuri di argento. Quindi segue la seconda fase, crescita, in cui ulteriore alogenuro di argento precipita sui granuli di alogenuro di argento formati inizialmente, accrescendoli. I processi di precipitazione a doppio getto sono tipicamente intrapresi sotto condizioni di rapida agitazione dei reagenti. Il volume della dispersione acquosa all'interno del recipiente di reazione aumenta continuamente durante la precipitazione degli alogenuri d'argento e, in aggiunta ai granuli di alogenuri di argento, si formano sali solubili, normalmente nitrati di sodio e/o potassio. Per evitare che i sali solubili cristallizzino negli strati di emulsione di un materiale fotografico

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



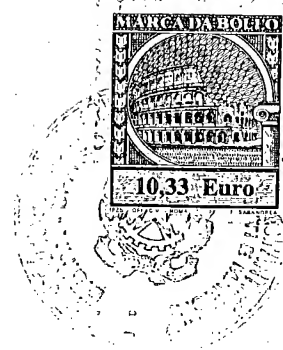
dopo la stesa, nonché altri svantaggi fotografici o meccanici (appiccicamento, fragilità, ecc.), tali sali solubili devono essere rimossi.

Nel preparare le emulsioni agli alogenuri di argento della presente invenzione può essere impiegata un'ampia scelta di agenti disperdenti idrofili. Qualsiasi polimero idrofilo usato convenzionalmente in fotografia può essere vantaggiosamente impiegato, incluso gelatina, derivati della gelatina come gelatina acilata, albumina, gomma arabica, agar agar, derivati della cellulosa, come idrossietilcellulosa o carbossimetilcellulosa, resine sintetiche, come polivinilalcol, polivinilpirrolidone, o poliacrilammide. Altri utili materiali idrofili noti nell'arte sono descritti, per esempio, nella Research Disclosure, Vol. 308, Paragrafo 308119, Sezione IX.

L'emulsione stratificata "core-shell" agli alogenuri di argento della presente invenzione può essere preparata secondo il seguente metodo di fabbricazione. La seguente descrizione è stata limitata, per chiarezza, alla preparazione di una emulsione stratificata core-shell comprendente due coperture, ma la presente invenzione non vuole essere limitata a tale preparazione.

1. Una soluzione acquosa preparata dissolvendo gelatina, un sale di bromuro, e, facoltativamente, un sale di ioduro in acqua distillata venne caricata in un recipiente di reazione. La soluzione venne agitata per mezzo di un agitatore e tenuta tra 30° e 60°C.

2. Una soluzione acquosa di un sale di argento e una soluzione acquosa di un sale di bromuro vennero aggiunti alla soluzione risultante per doppio getto sotto agitazione, tenendo costante la temperatura tra 30° e 60°C. L'aggiunta doppio getto di sali di argento e bromuro può essere ripetuta una o



29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALI
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



più volte, variando le condizioni di addizione (pAg, velocità di addizione, ecc.) fino a raggiungere la precipitazione totale dell'argento richiesto per la formazione del nucleo. La velocità di addizione potrebbe essere tenuta costante nell'intervallo tra 5 e 60 ml/minuto o potrebbe variare da un flusso iniziale tra 5 e 30 ml/minuto ad un flusso finale tra 20 e 60 ml/minuto. Il profilo di doppio getto accelerato potrebbe essere lineare, quadratico, o passo-passo, impiegando soluzioni di sali di argento e bromuro con differenti concentrazioni. Facoltativamente, una soluzione di un sale di ioduro potrebbe essere aggiunto durante la crescita.

3. Una soluzione acquosa di un sale di argento, una soluzione acquosa di un sale di bromuro, e, facoltativamente, una soluzione acquosa di un sale di ioduro vennero aggiunti alla soluzione risultante sotto agitazione. I sali di bromuro e ioduro potrebbero anche essere aggiunti da una singola soluzione. La velocità di addizione potrebbe essere tenuta costante nell'intervallo tra 5 e 60 ml/minuto o potrebbe variare da un flusso iniziale tra 5 e 30 ml/minuto ad un flusso finale tra 20 e 60 ml/minuto. Il profilo di doppio getto accelerato potrebbe essere lineare, quadratico, o passo-passo, impiegando soluzioni di sali di argento e bromuro con differenti concentrazioni.

4. Una soluzione acquosa di un sale di argento, una soluzione acquosa di un sale di bromuro, e, facoltativamente, una soluzione acquosa di un sale di ioduro vennero aggiunti alla soluzione risultante sotto agitazione. I sali di bromuro e ioduro potrebbero anche essere aggiunti da una singola soluzione. La velocità di addizione potrebbe essere tenuta costante nell'intervallo tra 5 e 60 ml/minuto o potrebbe variare da un flusso iniziale tra 5 e 30 ml/minuto ad un flusso finale tra 20 e 60 ml/minuto. Il profilo di doppio getto accelerato

29 LUG. 2002

SV 2002 A000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



potrebbe essere lineare, quadratico, o passo-passo, impiegando soluzioni di sali di argento e bromuro con differenti concentrazioni.

Come accennato precedentemente, una soluzione acquosa di un sale di ioduro potrebbe essere aggiunta a velocità costante in un tempo da uno a cinque minuti tra la fase 3 e 4. In tal caso, tale aggiunta è preceduta dall'aggiunta di una soluzione ammoniacale e seguita da una neutralizzazione.

L'emulsione agli alogenuri d'argento della presente invenzione può essere sensibilizzata chimicamente usando agenti sensibilizzanti noti nell'arte. Composti che contengono zolfo, composti di metalli nobili e oro, e composti di poliossialchilene sono particolarmente adatti. In particolare, le emulsioni ad alogenuri di argento possono essere sensibilizzate con un sensibilizzatore allo zolfo, come sodio tiosolfato, alliltiocianato, alliltiourea, acido tiosulfonico e il suo sale di sodio, acido solfonico ed il suo sale di sodio, allitiocarbammide, tiourea, e cisteina; un sensibilizzatore attivo o inerte del selenio; un sensibilizzatore di riduzione quali un sale stannoso, e una poliammina; un sensibilizzatore del metallo nobile, quali un sensibilizzatore dell'oro, più specificamente potassio auritiocianato, e potassio cloroaurato; o un sensibilizzatore di un sale solubile in acqua come per esempio di rutenio, di rodio, di iridio e similari, più specificamente, ammonio cloropalladato, potassio cloroplatinato e sodio cloropalladato; ciascuno impiegato da solo o in una opportuna combinazione. Altri esempi utili di sensibilizzatori chimici sono descritti, per esempio, in Research Disclosure 17643, Sezione III, 1978 e in Research Disclosure 308119, Sezione III, 1989.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034



IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

L'emulsione agli alogenuri di argento della presente invenzione può essere sensibilizzata spettralmente con coloranti di svariate classi, inclusa la classe dei coloranti polimetinici, che include cianine, merocianine, cianine e merocianine complesse, ossonoli, emiossonoli, stirili, merostirili, e streptocianine.

I coloranti sensibilizzatori spettrali cianinici includono, due nuclei eterociclici basici, per esempio, quelli derivati da chinolina, pirimidina, isochinolina, indolo, benzindolo, ossazolo, tiazolo, selenazolo, imidazolo, benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo, naftossazolo, naftotiazolo, naftoselenazolo, tellurazolo, ossatellurazolo, uniti da un legante metinico.

I coloranti sensibilizzatori spettrali merocianinici includono un nucleo eterociclico basico del tipo di quelli dei coloranti cianinici e un nucleo acido, che può derivare, per esempio, da acido barbiturico, acido 2-tiobarbiturico, rodanina, idantoina, 2-tioidantoina, 2-pirazolin-5-one, 2-isossazolin-5-one, indan-1,3-dione, cicloesan-1,3-dione, 1,3-diossano-4,6-dione, pirazolin-3,5-dione, pentan-2,4-dione, alchilsulfonil-acetonitrile, malononitrile, isochinolin-4-one, e croman-2,4-dione.

Possono essere usati uno o più coloranti sensibilizzatori spettrali. Sono noti coloranti con massimi di sensibilizzazione a lunghezze d'onda nello spettro del visibile e dell'infrarosso e con una gran varietà di curve di sensibilità spettrale. La scelta e la proporzione relativa dei coloranti dipendono dalla regione dello spettro al quale si desidera avere sensibilità e dalla forma della curva di sensibilità spettrale desiderata.

Handwritten signature

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Handwritten signature



Alcuni esempi di coloranti sensibilizzatori possono essere trovati in Venkataraman, The chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, New York, 1971, Chapter V, James, The Theory of the Photographic Process, 4th Ed., Macmillan, 1977, Chapter 8, F.M.Hamer, Cyanine Dyes and Related Compounds, John Wiley and Sons, 1964.

La emulsione agli alogenuri di argento della presente invenzione può essere usata per la realizzazione di elementi fotografici agli alogenuri di argento fotosensibili, in particolare elementi fotografici a colori negativi, elementi fotografici a colori invertibili, e similari.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

Elementi fotografici a colori multistrato agli alogenuri di argento normalmente comprendono, stesi su di un supporto, uno strato di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzato al rosso associato con un copulante colore formatore di colorante ciano, uno strato di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzato al verde associato con un copulante colore formatore di colorante magenta, e uno strato di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzato al blu associato con un copulante colore formatore di colorante giallo. L'emulsione agli alogenuri di argento della presente invenzione può essere preferibilmente usata nello strato di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzato al blu. Ciascuno strato di emulsione agli alogenuri di argento può comprendere un singolo strato di emulsione o una pluralità di sottostrati di emulsione sensibili ad una certa regione dello spettro visibile. Quando materiali multistrato contengono sottostrati multipli rossi, verdi o gialli, ci possono essere in ciascun caso dei sottostrati relativamente più sensibili e relativamente meno sensibili. L'emulsione agli alogenuri di argento della presente invenzione può essere preferibilmente usata nei sottostrati di



IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



emulsione meno sensibili, più preferibilmente nel sottostrato con la minore sensibilità. Questi elementi comprendono inoltre altri strati non fotosensibili, come strati intermedi, strati filtro, strati antialo e strati protettivi, formando così una struttura multistrato. Questi elementi fotografici a colori, dopo esposizione a guisa di immagine alle radiazioni visibili, sono trattati in sviluppatori cromogeni per dare una immagine colore visibile. Gli strati possono essere stesi in qualsiasi ordine convenzionale, ma nella disposizione preferita gli strati sensibili al rosso sono stesi vicino al supporto e sono sovrastati dagli strati sensibili al verde, quindi da uno strato filtro giallo e infine dagli strati sensibili al blu.

I copulanti formatori di ciano più utili sono composti fenolici e α -naftolici convenzionali. Alcuni esempi di copulanti ciano possono essere selezionati tra quelli descritti nei brevetti US 2.369.929; 2.474.293; 3.591.383; 2.895.826; 3.458.315; 3.311.476; 3.419.390; 3.476.563 e 3.253.924; e nel brevetto GB 1.201.110.

I copulanti formatori di magenta più utili sono composti convenzionali di tipo pirazolone, indazolone, cianoacetile, e pirazolotriazolo. I composti di tipo pirazolone sono particolarmente preferiti. I coloranti formatori di magenta sono descritti, per esempio, nei brevetti US 2.600.788, 2.983.608, 3.062.653, 3.127.269, 3.311.476, 3.419.391, 3.519.429, 3.558.319, 3.582.322, 3.615.506, 3.834.908 e 3.891.445, nel brevetto DE 1.810.464, nelle domande di brevetto DE 2.408.665, 2.417.945, 2.418.959 e 2.424.467 e nelle domande di brevetto JP 20.826/76, 58.922/77, 129.538/74, 74.027/74, 159.336/75, 42.121/77, 74.028/74, 60.233/75, 26.541/76 e 55.122/78.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



I copulanti formatori di giallo più utili sono composti convenzionali di tipo chetometilene a catena aperta. Esempi particolari di tali copulanti sono composti del tipo benzoilacetanilide e pivaloilacetanilide. I copulanti formatori di giallo che possono essere usati sono specificamente descritti nei brevetti US 2.875.057, 3.235.924, 3.265.506, 3.278.658, 3.369.859, 3.408.194, 3.415.652, 3.528.322, 3.551.151, 3.682.322, 3.725.072 e 3.891.445, nei brevetti DE 2.219.917, 2.261.361 e 2.414.006, nel brevetto GB 1.425.020, nel brevetto JP 10.783/76 e nelle domande di brevetto JP 26.133/72, 73.147/73, 102.636/76, 6.341/75, 123.342/75, 130.442/75, 1.827/76, 87.650/75, 82.424/77 e 115.219/77.

Nella preparazione degli elementi fotografici agli alogenuri di argento fotosensibili possono anche essere usati copulanti colorati, copulanti che forniscono coloranti colorati diffusibili, copulanti DIR, copulanti FAR, e copulanti BAR, come descritto in US 6.258.522.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 0 0 0 0 3 4

Per introdurre i copulanti negli strati di emulsione agli alogenuri di argento possono essere impiegati alcuni metodi convenzionali noti all'esperto del ramo, tali come, per esempio, la tecnica di dispersione, la cosiddetta tecnica del lattice caricato, o il processo Fisher, come descritto in US 6.258.522.

La presente invenzione sarà ora illustrata con riferimento ad una forma di realizzazione preferita, essendo inteso che la presente invenzione non viene limitata da essa.

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

ESEMPIO

Preparazione della emulsione 1 (invenzione)



Una emulsione di granuli stratificati (core-shell) di argento bromioduro venne preparata secondo la seguente procedura.

Una soluzione acquosa preparata dissolvendo 29,50 g di gelatina deionizzata, 11,80 g di ammonio bromuro, e 1,30 g di sodio tiocianato in 3290 g di acqua distillata venne agitata con un agitatore a 4000 rpm e $T=25^{\circ}\text{C}$.

Una aggiunta a doppio getto di 100,00 ml di una soluzione di argento nitrato (2,50M) e 111,11 ml di una soluzione di ammonio bromuro (2,25M) venne eseguita a flusso costante in un minuto. L'emulsione venne tenuta sotto agitazione per 120 secondi.

Quindi, 22,00 ml di una soluzione di argento nitrato (2,5M) vennero aggiunti a flusso costante in un periodo di due minuti incrementando il valore di pBr a 1,785.

La temperatura venne quindi aumentata da 25°C a 70°C in un periodo di 22 minuti. Durante questo periodo, nel momento in cui la temperatura raggiunse i 50°C , venne aggiunta di colpo una soluzione acquosa contenente 32,10 g di gelatina deionizzata in 400,00 g di acqua distillata. L'emulsione venne maturata a 70°C lungo un periodo di 30 minuti e quindi la temperatura venne ridotta da 70°C a 45°C lungo un periodo di 10 minuti.

Dopo ciò, 10,00 ml di una soluzione di ammonio bromuro (2,25M) furono aggiunti a velocità di flusso costante in un periodo di un minuto riducendo il valore di pBr a 1,697.

Quindi, 403,58 ml di una soluzione di argento nitrato (2,5M) vennero aggiunti con una rampa accelerata lineare (da 28,25 ml/min a 67,84 ml/min) e allo stesso tempo una soluzione di bromuro di ammonio (2,25M) venne

29 LUG. 2002

SV 2002 A000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



aggiunta per mantenere il valore di pBr a 1,697. L'aggiunta doppio getto venne completata in dodici minuti.

La dispersione risultante venne tenuta sotto agitazione a 4.000 gpm per 120 secondi e quindi, prima dell'avvio della successiva aggiunta doppio getto, la velocità di agitazione venne aumentata a 5.000 gpm.

Durante i successivi trentatré minuti, una soluzione di argento nitrato (2,50M) e una soluzione di bromuro di ammonio (2,25M) vennero aggiunte ad una velocità di flusso costante di 22,85 ml/min insieme ad una soluzione di ioduro di potassio (0,25M) aggiunta ad una velocità di flusso costante di 18,28 ml/min. Quindi, l'emulsione venne tenuta sotto agitazione a 2.000 gpm per 120 secondi.

Nei successivi cinquanta minuti, una soluzione di argento nitrato (2,50M) venne aggiunta ad una velocità di flusso costante di 20,00 ml/min mantenendo il valore di pBr a 2,769 con una soluzione di bromuro di ammonio (2,25M). Durante gli ultimi dieci minuti venne aggiunta una soluzione di ioduro di potassio (0,25M) ad una velocità di flusso costante di 7,6 ml/min.

L'emulsione risultante mostrò un diametro medio di 0,49 micrometri, uno spessore medio di 0,120 micrometri, e un rapporto di aspetto medio di 4,1:1. La struttura stratificata core-shell è riassunta in Tabella 1. Il contenuto di ioduro medio totale era del 2,6% molare.

Preparazione della emulsione 2 (invenzione)

Una emulsione di granuli stratificati (core-shell) di argento bromoioduro venne preparata secondo la seguente procedura.



29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



Una soluzione acquosa preparata dissolvendo 29,50 g di gelatina deionizzata, 11,80 g di ammonio bromuro, e 1,30 g di sodio tiocianato in 3290 g di acqua distillata venne agitata con un agitatore a 4000 gpm e $T=25^{\circ}\text{C}$.

Una aggiunta a doppio getto di 100,00 ml di una soluzione di argento nitrato (2,50M) e 111,11 ml di una soluzione di ammonio bromuro (2,25M) venne eseguita a flusso costante in un minuto. L'emulsione venne tenuta sotto agitazione per 120 secondi.

Quindi, 22,00 ml di una soluzione di argento nitrato (2,5M) vennero aggiunti a flusso costante in un periodo di due minuti incrementando il valore di pBr a 1,785.

La temperatura venne quindi aumentata da 25°C a 70°C in un periodo di 22 minuti. Durante questo periodo, nel momento in cui la temperatura raggiunse i 50°C , venne aggiunta di colpo una soluzione acquosa contenente 32,10 g di gelatina deionizzata in 400,00 g di acqua distillata. L'emulsione venne maturata a 70°C lungo un periodo di 30 minuti e quindi la temperatura venne ridotta da 70°C a 45°C lungo un periodo di 10 minuti.

Dopo ciò, 10,00 ml di una soluzione di ammonio bromuro (2,25M) furono aggiunti a velocità di flusso costante in un periodo di un minuto riducendo il valore di pBr a 1,697.

Quindi, 403,58 ml di una soluzione di argento nitrato (2,50M) vennero aggiunti con una rampa accelerata lineare (da 28,25 ml/min a 67,84 ml/min) e allo stesso tempo una soluzione di bromuro di ammonio (2,25M) venne aggiunta per mantenere il valore di pBr a 1,697. L'aggiunta doppio getto venne completata in otto minuti e ventiquattro secondi.

Handwritten signature

29 LUG. 2002

SV 2002 A000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino
Handwritten signature



La dispersione risultante venne tenuta sotto agitazione a 4.000 gpm per 120 secondi e quindi, prima dell'avvio della successiva aggiunta doppio getto, la velocità di agitazione venne aumentata a 5.000 gpm.

Durante i successivi ventuno minuti, una soluzione di argento nitrato (2,50M) e una soluzione di bromuro di ammonio (2,25M) vennero aggiunte ad una velocità di flusso costante di 22,85 ml/min insieme ad una soluzione di ioduro di potassio (0,25M) aggiunta ad una velocità di flusso costante di 18,28 ml/min. Quindi, l'emulsione venne tenuta sotto agitazione a 2.000 gpm per 120 secondi.

Nei successivi trentacinque minuti, una soluzione di argento nitrato (2,50M) venne aggiunta ad una velocità di flusso costante di 20,00 ml/min mantenendo il valore di pBr a 2,769 con una soluzione di bromuro di ammonio (2,25M). Durante gli ultimi sette minuti venne aggiunta una soluzione di ioduro di potassio (0,25M) ad una velocità di flusso costante di 7,6 ml/min.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

L'emulsione risultante mostrò un diametro medio di 0,41 micrometri, uno spessore medio di 0,105 micrometri, e un rapporto di aspetto medio di 3,9:1. La struttura stratificata core-shell è riassunta in Tabella 1. Il contenuto di ioduro medio totale era del 2,6% molare.

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Preparazione delle emulsioni 3-5 (Confronto)

La procedura descritta nell'esempio 1 di US 6.258.522 venne applicata per ottenere una emulsione di argento bromioduro 3 con un diametro medio di 0,80 micrometri, uno spessore medio di 0,260 micrometri, e un rapporto di aspetto medio di 3,1:1, una emulsione di argento bromioduro 4 con un diametro medio di 0,65 micrometri, uno spessore medio di 0,260 micrometri, e un rapporto di aspetto medio di 2,5:1, e una emulsione di argento



bromoioduro 5 con un diametro medio di 0,85 micrometri, uno spessore medio di 0,170 micrometri, e un rapporto di aspetto medio di 5,0:1. La struttura stratificata core-shell è riassunta in Tabella 1. Il contenuto di ioduro medio totale era del 5,0% molare.

Preparazione dell'emulsione 6 (Confronto)

L'emulsione 6 venne preparata secondo la descrizione di US 6.242.168 per ottenere una emulsione strutturata core-shell all'argento bromoioduro cubo-ottaedrica con un diametro medio di 0,37 micrometri, uno spessore medio di 0,370 micrometri, e un rapporto di aspetto medio di 1,0:1. La struttura stratificata core-shell è riassunta in Tabella 1. Il contenuto di ioduro medio totale era del 3,0% molare.

La successiva tabella 1 riassume le caratteristiche della struttura stratificata core-shell delle emulsioni da 1 a 6.

TABELLA 1

SV 2002 A 000034

	Emulsione 1 e 2		Emulsione 3 e 4 *		Emulsione 5 **		Emulsione 6	
	% Ag	AgI%	% Ag	AgI%	% Ag	AgI%	%Ag	AgI%
Nucleo	23,10	0,00	36,20	0,00	30,20	0,00	10,00	0,00
I Strato	33,10	8,00	17,50	2,50	10,20	5,10	65,00	4,70
II Strato	35,60	0,00	4,50	0,00	17,30	0,00	25,00	0,00
III Strato	8,20	3,80	20,90	14,00	19,20	16,20	-	-
IV Strato	-	-	23,10	0,00	23,10	0,00	-	-

*Le emulsioni 3 e 4 hanno una fase di puro ioduro rappresentante l'1,60% dell'Ag totale tra gli strati II e III

** L'emulsione 5 ha una fase di puro ioduro rappresentante il 2,00% dell'Ag totale tra gli strati II e III

Tutte le emulsioni furono sensibilizzate chimicamente con oro e solfo usando acido p-toluentiosolfonico, acido p-toluenosolfonico e oro tetracloroaurato complessato con potassio tiocianato.

29 LUG. 2002

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



Le emulsioni da 1 a 6 furono stese su un supporto trasparente di triacetato di cellulosa ad una copertura di argento di 1,0 grammi per metro quadro ottenendo rispettivamente le pellicole campione da 1 a 6.

I campioni da 1 a 6 furono provati secondo i seguenti metodi analitici.

Diffusione angolare: Il campione venne messo in un contenitore ed immerso in un olio con un indice di rifrazione (1,52) determinato per minimizzare le riflessioni di Fresnel. Quindi, il campione venne esposto ad una luce laser collimata (verde o rossa) e la luce diffusa dal campione venne determinata su di una superficie emisferica ad una distanza di 35 cm dal campione. L'intensità di luce relativa ad un angolo di 60° dall'asse centrale del campione venne registrata come misura della "diffusione angolare" per mezzo di un goniometro. Questo metodo è anche descritto in GB 2.110.830.

Riflettanza: I massimi e minimi di riflettanza furono misurati sui campioni stesi attraverso uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19 con una sfera di integrazione che permette la misura della riflettanza totale su campioni piatti. La luce incidente aveva un angolo di incidenza di 8° . Il metodo è anche descritto in Research Disclosure No. 25330, Maggio 1985.

Diffusione totale: La diffusione totale della luce venne misurata attraverso uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 19 come densità ottica $TLS = SP - TDD$, dove SP è la densità ottica misurata con il campione messo a 40 cm dal sensore di luce (Densità Speculare) e TDD è la densità ottica misurata quando il campione è a contatto del sensore di luce (Densità Diffusa Totale). La differenza (TLS) è una misura della luce diffusa dal campione. Il metodo è anche descritto in Research Disclosure No. 13452 Giugno 1975.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella 2.



29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034



IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

Luano Enari

TABELLA 2

Campione	Riflettanza				Diffusione angolare		Diffusione totale	
	Min1	Max1	Min2	Max2	Verde	Rosso	Verde	Rosso
1	552	389	-	-	0,17	0,35	0,61	0,42
2	491	348	-	-	0,20	0,39	0,46	0,39
3	-	769	593	478	0,18	0,40	0,76	0,67
4	-	769	593	478	0,23	0,48	0,82	0,69
5	-	525	409	340	0,20	0,45	0,77	0,65
6	-	-	-	-	0,25	0,50	1,01	0,77

Le emulsioni agli alogenuri di argento 1 e 2 dell'invenzione mostrarono una sostanziale riduzione sia della diffusione angolare che della diffusione totale e nessun massimo di riflessione nella parte visibile dello spettro, permettendo così di ottenere una migliore definizione e nitidezza.

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

Un elemento fotografico a colori multistrato (film colore 1, invenzione) venne preparato usando la composizione e la procedura descritta in US 6.242.168 rimpiazzando l'emulsione agli alogenuri di argento del primo strato giallo con l'emulsione 1. Un altro elemento fotografico a colori multistrato (film colore 2, confronto) venne preparato allo stesso modo rimpiazzando l'emulsione agli alogenuri di argento del primo strato giallo con l'emulsione 6.

Il potere risolutivo dei film colore 1 e 2 venne misurato secondo il seguente metodo analitico. Ciascun film colore venne esposto a luce bianca attraverso una mira con un basso contrasto. Quindi i film colore vennero sviluppati in chimica di sviluppo convenzionale C41 e l'immagine risultante venne valutata con un microscopio Leitz equipaggiato con un obiettivo 5X e un oculare 10X. Il metodo completo venne eseguito secondo le norme ISO 6328 :1997. Il film colore 1 dell'invenzione mostrò un valore massimo di 107 l/mm verso un valore massimo di 98 l/mm del film colore 2 di confronto. I

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambin



risultati sensitometrici non vennero influenzati negativamente come mostrato
dalla seguente tabella 3.

TABELLA 3

	Dmin	Dmax	Sensibilità 0.2	Sensibilità 1.0	Contrasto al piede	Contrasto di spalla
Film 1 (Invenzione)	0,96	3,35	2,27	1,17	0,66	0,78
Film 2 (Confronto)	0,96	3,35	2,27	1,15	0,63	0,74

9 LUG. 2002

SV 7002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino

leone *Enrico*

PA



**EMULSIONE DI GRANULI STRATIFICATI
(CORE-SHELL) DI ARGENTO BROMIODURO**

RIVENDICAZIONI

1. Una emulsione fotosensibile comprendente granuli all'argento bromioduro di struttura stratificata "core-shell" comprendente: a) un nucleo interno che consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro e che ha un contenuto di argento ioduro entro l'intervallo da 0 a 10% molare, e b) una pluralità di coperture che consistono essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro, in cui detti granuli di argento bromioduro esibiscono una dimensione media del granulo inferiore a 0,60 micrometri, uno spessore medio dei granuli inferiore ai 0,15 micrometri, e un rapporto di aspetto medio inferiore a 5:1.

2. L'emulsione fotosensibile secondo la rivendicazione 1, in cui detto nucleo interno consiste essenzialmente di argento bromuro.

3. L'emulsione fotosensibile secondo la rivendicazione 1, in cui detti granuli all'argento bromioduro hanno un contenuto di ioduro medio nell'intervallo tra 1 e 10 % molare relativamente al contenuto totale di alogenuri dei granuli.

4. L'emulsione fotosensibile secondo la rivendicazione 1, in cui il contenuto d'argento di detto nucleo interno varia da 10 a 50% molare relativamente al contenuto d'argento totale dei granuli e il contenuto d'argento di detta pluralità di coperture varia da 50 a 90% molare relativamente al contenuto d'argento totale dei granuli.

5. Un materiale fotografico agli alogenuri d'argento fotosensibile comprendente un supporto ed almeno uno strato di emulsione agli alogenuri

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



di argento sensibilizzato al rosso associato con copulanti colore formatori di colorante ciano, almeno uno strato di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzato al verde associato con copulanti colore formatori di colorante magenta, ed almeno uno strato di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzato al blu associato con copulanti colore formatori di colorante giallo, in cui almeno uno di detti strati di emulsione agli alogenuri di argento comprende una emulsione di struttura stratificata "core-shell" comprendente granuli di argento bromioduro aventi a) un nucleo interno che consiste essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro e che ha un contenuto di argento ioduro entro l'intervallo da 0 a 10% molare, e b) una pluralità di coperture che consistono essenzialmente di argento bromuro o argento bromioduro, in cui detti granuli di argento bromioduro esibiscono una dimensione media del granulo inferiore a 0,60 micrometri, uno spessore medio dei granuli inferiore ai 0,15 micrometri, e un rapporto di aspetto medio inferiore a 5:1.



SV 2002 A000034

6. Il materiale fotografico agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 5, in cui detto nucleo interno consiste essenzialmente di argento bromuro.

7. Il materiale fotografico agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 5, in cui detti granuli all'argento bromioduro hanno un contenuto di ioduro medio nell'intervallo tra 1 e 10 % molare relativamente al contenuto totale di alogenuri dei granuli.

8. Il materiale fotografico agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 5, in cui il contenuto d'argento di detto nucleo interno varia da 10 a 50% molare relativamente al contenuto d'argento totale dei granuli e il

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Rosa Gambino



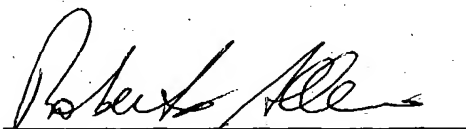
contenuto d'argento di detta pluralità di coperture varia da 50 a 90% molare relativamente al contenuto d'argento totale dei granuli

9. Il materiale fotografico agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 5, in cui detta emulsione stratificata core-shell è presente in almeno uno di detti strati di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzati al blu associati con copulanti colore formatori di colorante giallo

10. Il materiale fotografico agli alogenuri d'argento secondo la rivendicazione 9, in cui detto strato di emulsione agli alogenuri di argento sensibilizzato al blu comprende almeno due sottostrati di differente sensibilità, e detta emulsione stratificata core-shell è presente nello strato di sensibilità inferiore.

Ferrania (Savona), 29 Luglio 2002

FERRANIA S.p.A.



Dr. Roberto Allaix

29 LUG. 2002

SV 2002 A 000034

IL SEGRETARIO GENERALE
Dr.ssa Anna Gambino

